(19)RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) Nº de publication :

(à n'utiliser que pour les

commandes de reproduction) (21) No d'enregistrement national :

01 15117

2 832 398

(51) Int Cl7: C 01 B 3/50, C 01 B 3/34, B 01 D 53/053, 53/30

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

- (22) Date de dépôt : 22.11.01.
- (30) Priorité :

- 71 Demandeur(s): L'AIR LIQUIDE SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCE-DES GEORGES CLAUDE FR.
- Date de mise à la disposition du public de la demande : 23.05.03 Bulletin 03/21.
- (56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule
- (60) Références à d'autres documents nationaux apparentés:
- (72) Inventeur(s): ENGLER YVES, MICHALIK EDIE COBBAUT JAN, GONFALONE OLIVIER et SIMONS DIRCK.
- (73) Titulaire(s) :
- (74) Mandataire(s) :
- INSTALLATION DE PRODUCTION D'HYDROGENE ET PROCEDES POUR LA MISE EN OEUVRE DE CETTE INSTALLATION.

(57) Cette installation comporte:
- une unité de purification (4; 104) destinée à purifier un gaz de synthèse riche en hydrogène et à produire de l'hy-

gaz de synthese riche en nydrogene et a produire de l'hydrogène et un gaz résiduaire,

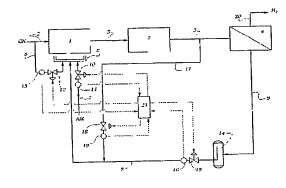
- une première canalisation (5; 105) pour l'acheminement du gaz de synthèse l'unité de purification (4; 104),

- une deuxième canalisation (9; 109) pour l'acheminement du gaz résiduaire depuis l'unité de purification (4; 104) jusqu'à des brûleurs (6; 106), et

- une capacité-tampon (14) disposée sur la deuxième capalisation

canalisation,

- une troisième canalisation (17) munie d'une première vanne (18), et reliant la première canalisation (5) à la deuxième canalisation (9).





La présente invention concerne une installation pour produire au moins de l'hydrogène, cette installation étant du type comportant au moins :

- une unité de purification destinée à purifier 5 un gaz de synthèse riche en hydrogène et à produire de l'hydrogène et un gaz résiduaire,
 - une première canalisation pour l'acheminement du gaz de synthèse jusqu'à l'unité de purification,
- une deuxième canalisation pour l'acheminement 10 du gaz résiduaire depuis l'unité de purification jusqu'à des brûleurs, et
 - une capacité-tampon disposée sur la deuxième Canalisation.

L'invention concerne également un procédé destiné à 15 être employé dans la mise en œuvre de cette installation, suite à un arrêt intempestif de l'unité de purification.

En outre, l'invention concerne un procédé pour démarrer certaines sortes d'installations du type précité et un procédé pour diminuer le débit d'hydrogène produit par celles-ci.

Dans une installation du type précité, l'unité de purification produit un gaz résiduaire qui est récupéré pour être brûlé dans les brûleurs, dont l'alimentation est interrompue lors d'un arrêt intempestif de cette unité de purification, ce qui est désavantageux.

En particulier, cette installation peut être munie d'une unité de reformage du méthane, cette unité de reformage étant chauffée et pourvue à cet effet des brûleurs dans lesquels est brûlé le gaz résiduaire. Dans une telle configuration, un arrêt accidentel de l'unité de purification se traduit souvent par celui de l'unité de reformage. Cela constitue un inconvénient d'autant plus préjudiciable que la durée de redémarrage de cette unité de reformage se compte en dizaine d'heures toutes très

20

25

coûteuses. En outre, même dans les cas où on réussit à maintenir l'unité de reformage en fonctionnement, celle-ci ne peut retrouver un régime stabilisé qu'après plusieurs heures.

Par conséquent, de nombreux efforts ont été déployés pour améliorer la fiabilité des unités de purification employées. Cependant, il arrive encore que ces unités de purification s'arrêtent accidentellement.

L'invention, qui vise notamment à remédier à l'inconvénient précédemment mentionné, a donc pour but d'améliorer le fonctionnement et/ou la rentabilité d'une installation du type précité.

A cet effet, elle a pour objet une installation de ce type, caractérisée en ce qu'elle comporte une troisième canalisation qui est munie d'une première vanne de réglage de débit et relie la première canalisation à la deuxième canalisation.

Selon d'autres caractéristiques avantageuses de cette installation :

- une deuxième vanne de réglage de débit est prévue en aval de la capacité-tampon, la troisième canalisation se raccordant sur la deuxième canalisation en aval de cette deuxième vanne;
- elle comporte au moins un premier et un deuxième débitmètres placés pour mesurer les débits respectivement dans la première et la deuxième vannes, ainsi qu'une unité de contrôle de ces débits et de calcul et de commande du degré d'ouverture de chacune des première et deuxième vannes;
- odsorption sélective par variation cyclique de pression;
 - elle comporte une unité de reformage du méthane
 à la vapeur d'eau, qui est pourvue desdits brûleurs pour
 son chauffage et qui est destinée à produire le gaz de

10

synthèse riche en hydrogène, l'unité de purification étant située en aval de l'unité de reformage et destinée à produire de l'hydrogène extrait du gaz de synthèse;

- elle comporte un réacteur de conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, placé entre l'unité de reformage et l'unité de purification, la troisième canalisation se raccordant sur la première canalisation en aval de ce réacteur de conversion;
- elle comporte une unité de séparation située entre l'unité de reformage et l'unité de purification, et prévue pour extraire le monoxyde de carbone présent dans le gaz de synthèse, ainsi qu'une quatrième canalisation qui est munie d'une autre vanne de réglage de débit et relie la première canalisation à la deuxième canalisation, la troisième et cette quatrième canalisations se raccordant sur la première canalisation respectivement en aval et en amont de l'unité de séparation;
 - l'unité de séparation est une boîte froide de séparation par voie cryogénique;
- un dispositif d'épuration en dioxyde de carbone et un dispositif de dessiccation sont placés entre l'unité de reformage et l'unité de séparation, la quatrième canalisation se raccordant sur la première canalisation en amont du dispositif d'épuration en dioxyde de carbone et du dispositif de dessiccation;

L'invention a également pour objet un procédé de conduite d'une installation telle que définie ci-dessus, dans lequel :

- dans l'unité de purification, on extrait
 l'hydrogène présent dans le gaz de synthèse et on récupère un gaz résiduaire,
 - on stocke ce gaz résiduaire dans la capacité tampon, et

ce procédé étant caractérisé en ce que suite à un arrêt intempestif de l'unité de purification :

- on continue, au moins dans un premier temps, d'alimenter les brûleurs avec du gaz résiduaire en employant celui qui est stocké dans la capacité-tampon,
 - on ouvre la première vanne de réglage de débit progressivement, afin d'alimenter les brûleurs avec une quantité croissante de gaz de remplacement constitué par au moins une partie du gaz de synthèse.

Selon d'autres caractéristiques avantageuses de ce procédé, il comporte les étapes dans lesquelles :

- on ferme progressivement la deuxième vanne de 15 réglage de débit ,
 - on mesure de manière continue le débit du gaz résiduaire alimentant les brûleurs ,
 - on calcule en temps réel et de manière continue le débit théorique de gaz de remplacement devant être brûlé pour compenser la baisse du débit du gaz résiduaire alimentant les brûleurs, et
 - on régule le débit effectif du gaz de remplacement alimentant les brûleurs autour dudit débit théorique calculé, en agissant sur le degré d'ouverture de la première vanne de réglage de débit.

En outre, l'invention a pour objet un procédé pour démarrer une installation telle que définie précédemment, caractérisé en ce qu'il comporte :

- une première étape dans laquelle on démarre 30 progressivement l'unité de reformage du méthane en alimentant les brûleurs avec au moins une partie du gaz de synthèse produit par cette unité de reformage, cette partie du gaz de synthèse étant prélevée au moyen de la troisième canalisation, et

5

10

20

De plus, l'invention a pour objet un procédé pour réduire le débit d'hydrogène produit par une installation telle que définie précédemment, dans lequel :

- dans l'unité de reformage, on fait réagir le
 gaz contenant du méthane avec de la vapeur d'eau, afin de produire un gaz de synthèse riche en hydrogène,
 - dans l'unité de purification, on extrait l'hydrogène présent dans le gaz de synthèse éventuellement préalablement traité, et on récupère un gaz résiduaire,
- on alimente les brûleurs avec ce gaz résiduaire, et
 - on complète le chauffage de l'unité de reformage en brûlant un combustible d'appoint, caractérisé en ce qu'au moins dans un premier temps :
- on réduit, en en prélevant une part au moyen de la troisième canalisation, le débit de gaz de synthèse destiné à être traité dans l'unité de purification ;
 - on utilise cette part pour alimenter les() brûleurs;
- et on réduit simultanément le débit du combustible d'appoint brûlé en complément.

L'invention sera bien comprise à la lecture de la description qui va suivre, donnée uniquement à titre d'exemple et faite en se référant aux dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique et simplifiée d'une installation conforme à l'invention et prévue pour produire de l'hydrogène à partir d'un gaz contenant du méthane ; et

30

- la figure 2 est une vue schématique et simplifiée d'une installation conforme à l'invention et prévue pour produire de l'hydrogène et du monoxyde de carbone à partir d'un gaz contenant du méthane.

Sur ces figures, les traits qui symbolisent des canalisations sont orientés pour indiquer les sens de circulation des fluides à l'intérieur de chacune des deux installations représentées. De la même manière, les pointillés qui symbolisent des lignes pour l'acheminement d'informations de contrôle et de commande sont orientés pour indiquer dans quel sens circulent ces informations.

Par ailleurs, les installations représentées sont organisées selon un schéma de base classique et connu. Sur les figures 1 et 2, ce schéma de base, qui est complexe dans la réalité, a donc pu être simplifié en y omettant certains éléments largement connus en soi, dans un souci de clarté uniquement.

l'invention conforme à installation représentée à la figure 1. Elle est destinée à produire de l'hydrogène à partir d'un gaz contenant du méthane, tel que le gaz naturel. Elle comporte une unité 1 de reformage du méthane à la vapeur d'eau, destinée à être alimentée en gaz naturel GN sous pression par une canalisation 2 et à produire en sortie un gaz de synthèse riche en hydrogène, un réacteur 3 de conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, placé en aval de l'unité de reformage et une unité de purification 4 placée en aval du réacteur de conversion 3 et destinée à extraire l'hydrogène présent dans le gaz de synthèse et à produire un gaz résiduaire. Une canalisation 5 pour l'acheminement du gaz de synthèse à haute pression relie la sortie de l'unité de reformage 1 à l'entrée du réacteur de conversion 3 et la sortie de ce dernier à l'unité de purification 4.

5

10

15

20

25

Pour son chauffage, l'unité de reformage 1 comporte des brûleurs 6 munis d'une prise d'air atmosphérique 7. Ces brûleurs 7 sont destinés à être alimentés par, d'une part, du gaz naturel acheminé au moyen d'une canalisation 8 piquée sur la canalisation 2 et, d'autre part, du gaz résiduaire, à basse pression, produit par l'unité de purification 4. Ce gaz résiduaire est acheminé par une canalisation 9 depuis l'unité de purification 4 jusqu'aux brûleurs 6.

Le débit d'air dans la prise d'air 7 est destiné à être réglé par une vanne 10 et mesuré par un débitmètre 11.

La prise d'air peut être équipée d'une soufflante, auquel cas le débit d'air mesuré par le débitmètre 11 peut être régulé en pilotant cette soufflante.

La canalisation 8 est pour sa part pourvue d'une vanne 12 et d'un débitmètre 13, respectivement prévus pour régler et pour mesurer le débit du gaz naturel alimentant les brûleurs 6.

L'unité de purification 4 étant du type à adsorption sélective par variation cyclique de pression, une capacité tampon 14, destinée à amortir les variations de débit du gaz résiduaire sortant de cette unité de purification 4, est disposée dans la canalisation 9 pour être traversée par ce gaz résiduaire en amont des brûleurs 6. Une vanne 15 de réglage du débit sortant de la capacité tampon 14 et un débitmètre 16 de mesure de ce débit équipent également la canalisation 9.

Une canalisation 17 relie les canalisations 5 et 9 respectivement destinées à l'acheminement du gaz de synthèse et du gaz résiduaire. Plus précisément, cette canalisation 17 se raccorde, sur la canalisation 5, entre le réacteur de conversion 3 et l'unité de purification 4 et, sur la canalisation 9, en aval de la vanne 15 et du débitmètre 16. Elle est munie d'une vanne 18 de réglage du

10

15

20

25

débit du gaz de synthèse qu'elle achemine, ainsi que d'un débitmètre 19 destiné à mesurer ce débit.

L'unité de purification 4 comporte une sortie pour l'hydrogène produit, sur laquelle est raccordée une canalisation 20 d'évacuation de celui-ci.

Une unité 21 de contrôle, de calcul et de commande des débit de l'air, de gaz naturel, du gaz résiduaire et du gaz de synthèse qui alimentent les brûleurs 6 est destiné à, d'une part, recevoir de chacun des débitmètres 11, 13, 16 et 19 une mesure de débit et, d'autre part, calculer et commander le degré d'ouverture de chacune des vannes 10, 12, 15 et 18.

En fonctionnement stabilisé, la vanne 18 est fermée, de sorte que les brûleurs 6 ne brûlent que du gaz résiduaire et du gaz naturel d'appoint. L'installation représentée à la figure 1 a alors un fonctionnement qui est connu en soi.

cas d'arrêt brutal et imprévu de l'unité de purification 4, celle-ci est automatiquement isolée reste de l'installation, et la capacité tampon 14 n'est plus alimentée en gaz résiduaire. Aussitôt, l'unité contrôle, de calcul et de commande 21 commande la fermeture progressive, selon une rampe prédéterminée, de la vanne 15. Parallèlement, elle calcule en temps réel et de manière continue le débit théorique de gaz de synthèse qui doit baisse du débit être brûlé pour compenser la résiduaire alimentant les brûleurs 6, et elle ouvre et commande la vanne 18 de manière à réguler, autour du débit théorique qu'elle a calculé, le débit effectif du gaz de synthèse alimentant les brûleurs 6. Le calcul considéré prend en compte les pouvoirs calorifiques du gaz résiduaire et du gaz de synthèse.

En variante, le degré d'ouverture de la vanne 18 n'est pas calculé en fonction de la mesure effectuée par le

5

10

15

20

25

débitmètre 16, mais il est la conséquence directe de la régulation d'une température liée au fonctionnement des brûleurs 6, comme la température des gaz de combustion ou celle de la réaction de reformage.

La substitution du gaz résiduaire par une partie du gaz de synthèse ne peut s'effectuer instantanément du fait des temps de réponse des matériels, en particulier des vannes qui interviennent alors. Aussi, la capacité tampon 14 rend possible la phase transitoire de substitution progressive qui vient d'être décrite. A l'issue de cette dernière, l'unité de reformage 1 a conservé un état stable de fonctionnement, alors que ses brûleurs 6 ne sont plus alimentés que par du gaz naturel et du gaz de synthèse, la vanne 15 étant fermée.

L'unité de purification 4 peut dès lors être rapidement redémarrée. On a ainsi économisé le temps, qui se compte en dizaine d'heures, nécessaire au redémarrage de l'unité de reformage 1.

On va maintenant s'attacher à décrire une procédure

20 avantageuse de démarrage de l'installation représentée à la
figure 1. Cette procédure comporte une première et une
deuxième étapes. Dans la première étape, on démarre
progressivement l'unité de reformage 1 en alimentant les
brûleurs 6 avec au moins une partie du gaz de synthèse

25 produit. Le débit de cette partie, qui s'écoule dans la
canalisation 17, est déterminé par le degré d'ouverture de
la vanne 18, qui est commandé par l'unité 21.

Lors de la deuxième étape du démarrage, on met en route l'unité de purification 4 en l'alimentant avec un débit croissant de gaz de synthèse. Cette unité de purification 4 produit alors de l'hydrogène et du gaz résiduaire qui est progressivement substitué au gaz de synthèse alimentant les brûleurs 6.

30

5

La combustion de gaz de synthèse dans les brûleurs 6 permet d'économiser le combustible qui, sans cela, devrait être consommé lors du démarrage de l'installation.

On va maintenant décrire une procédure qui peut avantageusement être mise en œuvre lorsque l'on souhaite réduire rapidement la quantité d'hydrogène produite.

L'unité de reformage 1 et l'unité de purification 4 présentent toutes deux une certaine inertie, si bien que la quantité d'hydrogène produite ne peut pas être réduite instantanément. L'unité de reformage 1 évolue plus lentement que l'unité de purification. Aussi, détermine-t-elle, dans la technique connue, la vitesse avec laquelle est réduite la quantité d'hydrogène produite. Si cette vitesse est inférieure à la vitesse souhaitée, l'hydrogène excédentaire est brûlé dans une torche.

Lorsque, dans l'installation représentée à la figure 1, on choisit de ralentir plus rapidement l'unité de purification 4 que l'unité de reformage 1 ne peut l'être, la part du gaz de synthèse qui n'alimente plus l'unité de purification 4 peut être prélevée au moyen de la canalisation 17, et brûlée dans les brûleurs 6. On réduit alors le débit de gaz naturel alimentant ces brûleurs 6, ce qui se traduit par une économie.

deux chacun des 1'emplacement de variante, En raccordements de la canalisation 17 respectivement sur les canalisations 5 et 9 peut être déplacé. Si le raccordement de cette canalisation 17 sur la canalisation 9 est disposée en amont de la capacité-tampon 14, on peut prévoir que lors des procédures de transition qui viennent d'être exposées, la vanne 18 soit commandée en vue de réguler la pression de la capacité-tampon 14 , la vanne 15 étant alors pilotée par la régulation du débit dans la canalisation 9 à une valeur de consigne. A cet effet, une correction est appliquée à la mesure effectuée par le débitmètre 16, afin de prendre en

5

10

15

20

25

compte le changement de composition du gaz s'écoulant dans cette canalisation 9.

La figure 2 représente une installation pour produire de l'hydrogène et du monoxyde de carbone à partir du gaz naturel. Cette installation est conçue selon un schéma globalement semblable à celui de l'installation représentée à la figure 1. Aussi, on ne décrira ci-après que ce qui la distingue de cette installation représentée à la figure 1, dont les éléments sont repérés par des références qui seront augmentées de 100 pour désigner, dans ce qui suit, les éléments analogues de l'installation illustrée à la figure 2.

Le réacteur 3 de conversion du monoxyde de carbone en hydrogène est remplacé par un dispositif 22 d'épuration en dioxyde de carbone, un dispositif de dessiccation 23, placé en aval du dispositif d'épuration 22, et une unité de séparation formée par une boîte froide 24 de séparation par voie cryogénique. Cette boîte froide 24 est disposée en aval du dispositif de dessiccation 23. Elle est prévue pour extraire le monoxyde de carbone présent dans le gaz de synthèse qui la traverse.

Outre le monoxyde de carbone, pour l'évacuation duquel une canalisation 25 est raccordée sur la boîte froide 24, cette dernière est destinée à produire un gaz résiduaire. Une canalisation 26 pour le transport de ce gaz résiduaire relie la boîte froide 24 à la canalisation 109, sur laquelle elle se raccorde en aval de la vanne 115 et du débitmètre 116. La canalisation 26 est munie d'une vanne de réglage 27 et d'un débitmètre 28. La vanne 27 est destinée à être commandée par une unité de contrôle, de calcul et de commande 121, en fonction de la mesure effectuée par le débitmètre 28.

10

15

20

25

La canalisation 117, qui relie les canalisations 109 et 105, se raccorde, sur cette dernière, entre la boîte froide 24 et l'unité de purification 104.

Une autre canalisation, référencée 29, relie également la canalisation 105 à la canalisation 109, sur laquelle elle aussi se raccorde en aval de la vanne 115 et du débitmètre 116. Son raccordement sur la canalisation 105 la distingue toutefois de la canalisation 117 dans la mesure où il est disposé en amont de la boîte froide 24, plus précisément entre l'unité de reformage 101 et le dispositif d'épuration en dioxyde de carbone 22. La canalisation 29 est pourvue d'une vanne de réglage de débit 30 et d'un débitmètre 31, tous deux reliés à l'unité de contrôle, de calcul et de commande 121.

En fonctionnement stabilisé, les vannes 118 et 30 sont fermées et l'installation a un fonctionnement classique, qui est connu en soi.

Lors d'un arrêt soudain et imprévu de l'unité de purification 104, la vanne 115 se ferme progressivement, tandis que la vanne 118, pilotée par l'unité 121, ouverte en appliquant une procédure semblable à procédure, précédemment décrite, qui est mise en œuvre l'installation de purification 4 de l'unité lorsque représentée à la figure 1 s'arrête subitement. A l'issue de cette procédure, la partie de l'installation qui va de l'unité de reformage 101 à la boîte froide 24 a conservé un régime de fonctionnement sensiblement stabilisé, ce qui présente un double avantage. Premièrement, on évite le redémarrage lent et coûteux de l'unité de reformage 101. Deuxièmement, la production de monoxyde de carbone peut être poursuivie malgré l'arrêt de l'unité de purification 104.

Lorsque l'arrêt intempestif concerne la boîte froide 24, ce qui se traduit par l'arrêt en cascade de l'unité de

10

15

20

25

purification 104, on applique une procédure semblable à la procédure, précédemment exposée, qui est mise en œuvre lors de l'arrêt de l'unité de purification 4 de l'installation représentée à la figure 1. La vanne 30, pilotée par l'unité 121, joue alors un rôle analogue à celui de la vanne 18, et elle est ouverte de manière à compenser la fermeture progressive de la vanne 115. Ainsi, l'unité de reformage 101 est maintenue en fonctionnement.

présentées procédures, les deux outre, En précédemment, qui sont destinées à être appliquées l'une lors du démarrage de l'installation représentée à la figure quantité () la réduction de lors d'une l'autre installation, produite par cette d'hydrogène œuvre dans en mise avantageusement être également figure leur 2, représentée à la l'installation transposition par un spécialiste de la technique considérée ici ne présentant aucune difficulté particulière.

En variante, l'une des canalisations 29 et 117 peut, bien entendu, être supprimée.

20 En outre, les variantes envisagées pour l'installation représentée à la figure 1 peuvent être adaptées à l'installation représentée à la figure 2.

Par ailleurs, les unités 1 et 101 peuvent être de différentes sortes. Elles peuvent par exemple être configurées pour la mise en œuvre soit d'un reformage du méthane à la vapeur du type simple (SMR), soit d'un reformage du méthane à la vapeur du type convectif (TCR).

En outre, d'autres sortes de générateurs de gaz de synthèse que les unités 1 et 101 de reformage du méthane à la vapeur peuvent être utilisées aux fins de produire le gaz de synthèse riche en hydrogène. Par exemple, il peut s'agir d'un réacteur chimique, conçu pour la mise en œuvre d'une réaction catalytique ou non.

10

15

25

Egalement, les unités de purification 4 et 104 peuvent être conçues pour la mise en œuvre de différentes sortes de procédés. Par exemple, elles peuvent être du type à adsorption sélective par variation cyclique de pression, ou bien être formées d'une boîte froide de séparation par voie cryogénique, ou encore utiliser le principe du lavage aux amines.

De même, la boîte froide 24 peut être remplacée par une unité de séparation d'un autre type, prévue pour extraire le monoxyde de carbone présent dans le gaz de synthèse autrement que par voie cryogénique. Par exemple, elle peut être remplacée par un dispositif à membrane sélective.

De plus, notamment lorsque le gaz de synthèse est produit au moyen d'un réacteur chimique, les brûleurs 6 peuvent équiper non pas l'unité de reformage 1 ou 101, le cas échéant remplacée par ce réacteur chimique, mais un autre dispositif tel qu'un four ou une chaudière de production de vapeur, cet autre dispositif pouvant par exemple faire partie d'une ligne de production autre que celle sur laquelle se trouve l'unité de purification 4 ou 104.

REVENDICATIONS

- 1. Installation pour produire au moins de l'hydrogène, cette installation comportant au moins :
- une unité de purification (4 ; 104) destinée à purifier un gaz de synthèse riche en hydrogène et à produire de l'hydrogène et un gaz résiduaire,
 - une première canalisation (5; 105) pour l'acheminement du gaz de synthèse jusqu'à l'unité de purification (4; 104),
 - une deuxième canalisation (9; 109) pour l'acheminement du gaz résiduaire depuis l'unité de purification (4; 104) jusqu'à des brûleurs (6; 106), et
- une capacité-tampon (14) disposée sur la 15 deuxième canalisation (9 ; 109),
 - cette installation étant caractérisée en ce qu'elle comporte une troisième canalisation (17 ; 29 ; 117) qui est munie d'une première vanne de réglage de débit (18 ; 30 ; 118) et relie la première canalisation (5 ; 105) à la deuxième canalisation (9 ; 109).
 - 2. Installation selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'une deuxième vanne de réglage de débit (15; 115) est prévue en aval de la capacité-tampon (14), la troisième canalisation (17; 29; 117) se raccordant sur la deuxième canalisation (9; 109) en aval de cette deuxième vanne (15; 115).
- 3. Installation selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un premier (19; 31) et un deuxième (16; 116) débitmètres placés pour mesurer les débits respectivement dans la première (18; 30; 118) et la deuxième vannes (15; 115), ainsi qu'une unité (21; 121) de contrôle de ces débits et de calcul et de commande du degré d'ouverture de chacune des première (18; 30; 118) et deuxième (15; 115) vannes.

10

20

- 4. Installation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'unité de purification (4 ; 104) est du type à adsorption sélective par variation cyclique de pression.
- 5. Installation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comporte une unité (1 ; 101) de reformage du méthane à la vapeur d'eau, qui est pourvue desdits brûleurs (6 ; 106) pour son chauffage et qui est destinée à produire le gaz de synthèse riche en hydrogène, l'unité de purification (4 ; 104) étant située en aval de l'unité de reformage (1 ; 101) et destinée à produire de l'hydrogène extrait du gaz de synthèse.
- 6. Installation selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle comporte un réacteur (3) de conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, placé entre l'unité de reformage (1) et l'unité de purification (4), la troisième canalisation (17) se raccordant sur la première canalisation (5) en aval de ce réacteur de conversion (3).
 - 7. Installation selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle comporte une unité de séparation (24) située entre l'unité de reformage (101) et l'unité de purification (104), et prévue pour extraire le monoxyde de carbone présent dans le gaz de synthèse, ainsi qu'une quatrième canalisation (29) qui est munie d'une autre vanne de réglage de débit (30) et relie la première canalisation (105) à la deuxième canalisation (109), la troisième (117) et cette quatrième (29) canalisations se raccordant sur la première canalisation (105) respectivement en aval et en amont de l'unité de séparation (24).
 - 8. Installation selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'unité de séparation est une boîte froide de séparation par voie cryogénique (24).

10

20

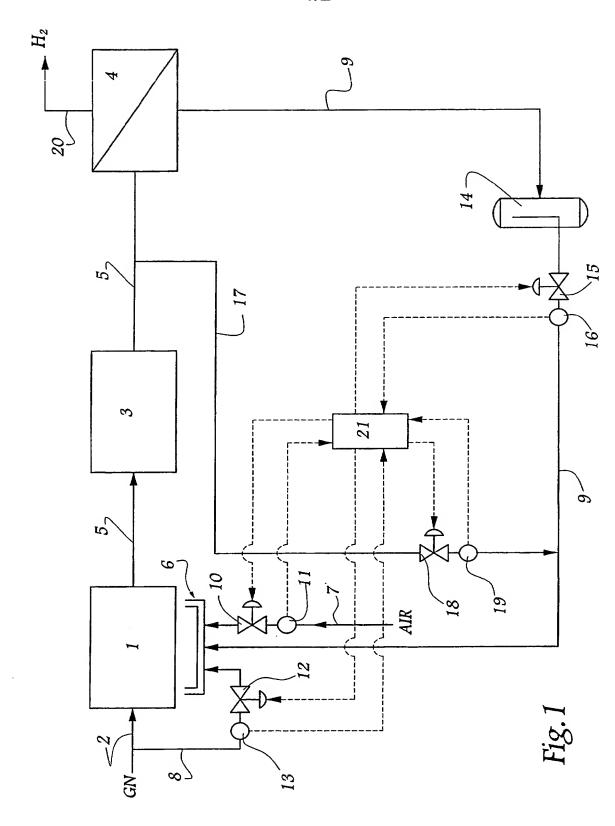
25

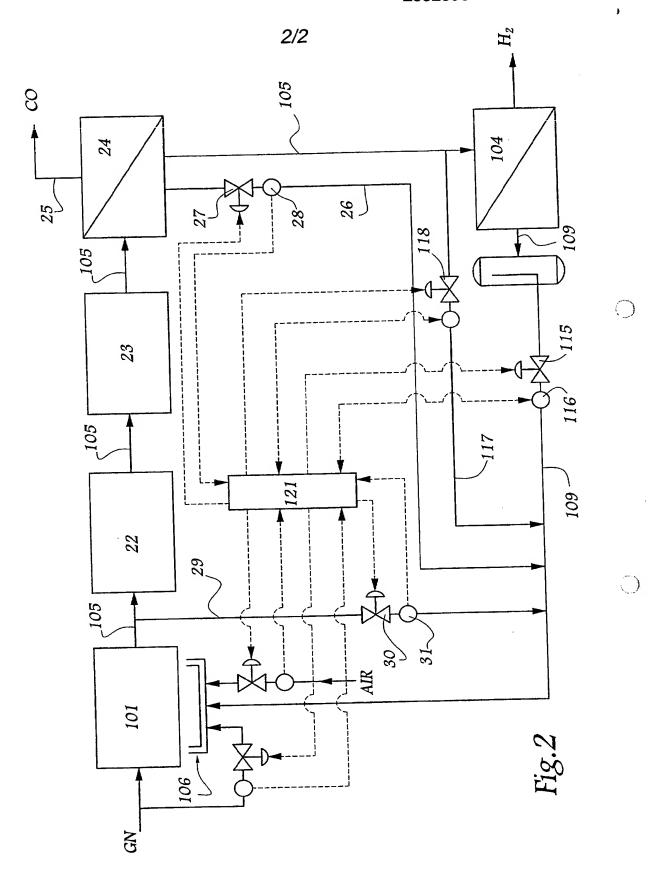
- 9. Installation selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce qu'un dispositif d'épuration en dioxyde de carbone (22) et un dispositif de dessiccation (23) sont placés entre l'unité de reformage (101) et l'unité de séparation (104), la quatrième canalisation (29) se raccordant sur la première canalisation (105) en amont du dispositif d'épuration en dioxyde de carbone (22) et du dispositif de dessiccation (23).
- 10. Procédé de conduite d'une installation selon l'une 10 quelconque des revendications précédentes, dans lequel :
 - dans l'unité de purification (4 ; 104), on extrait l'hydrogène présent dans le gaz de synthèse et on récupère un gaz résiduaire,
- on stocke ce gaz résiduaire dans la capacité 15 tampon (14), et
 - on alimente lesdits brûleurs (6 ; 106) au moins avec le gaz résiduaire stocké dans la capacité-tampon (14), ce procédé étant caractérisé en ce que suite à un arrêt intempestif de l'unité de purification (4 ; 104):
- on continue, au moins dans un premier temps, d'alimenter les brûleurs (6 ; 106) avec du gaz résiduaire en employant celui qui est stocké dans la capacité-tampon (14),
- on ouvre la première vanne de réglage de débit 25 (18; 30; 118) progressivement, afin d'alimenter les brûleurs (6; 106) avec une quantité croissante de gaz de remplacement constitué par au moins une partie du gaz de synthèse.
- 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en 30 ce qu'on utilise une installation selon la revendication 2 ou 3 et en ce que :
 - on ferme progressivement la deuxième vanne de réglage de débit (15 ; 115),

- on calcule en temps réel et de manière continue le débit théorique de gaz de remplacement devant être brûlé pour compenser la baisse du débit du gaz résiduaire alimentant les brûleurs (6 ; 106), et
- on régule le débit effectif du gaz de remplacement alimentant les brûleurs (6 ; 106) autour dudit débit théorique calculé, en agissant sur le degré d'ouverture de la première vanne de réglage de débit (18 ; 30 ; 118).
 - 12. Procédé pour démarrer une installation selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisé en ce qu'il comporte :
- une première étape dans laquelle on démarre progressivement l'unité de reformage du méthane (1 ; 101) en alimentant les brûleurs (6 ; 106) avec au moins une partie du gaz de synthèse produit par cette unité de reformage (1 ; 101), cette partie du gaz de synthèse étant prélevée au moyen de la troisième canalisation (17 ; 29 ; 117), et
 - une deuxième étape dans laquelle on démarre l'unité de purification (4; 104), qui produit un gaz résiduaire, et on alimente les brûleurs (6; 106) avec une part croissante de gaz résiduaire remplaçant progressivement la partie du gaz de synthèse alimentant les brûleurs (6; 106).
 - 13. Procédé pour réduire le débit d'hydrogène produit par une installation selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, dans lequel :
 - dans l'unité de reformage (1 ; 101), on fait réagir le gaz contenant du méthane avec de la vapeur d'eau, afin de produire un gaz de synthèse riche en hydrogène,

25

- dans l'unité de purification (4 ; 104), on extrait l'hydrogène présent dans le gaz de synthèse éventuellement préalablement traité, et on récupère un gaz résiduaire,
- on alimente les brûleurs (6 ; 106) avec ce gaz résiduaire, et
 - on complète le chauffage de l'unité de reformage (1 ; 101) en brûlant un combustible d'appoint, caractérisé en ce qu'au moins dans un premier temps :
- on réduit, en en prélevant une part au moyen de la troisième canalisation (17 ; 29 ; 117), le débit de gaz de synthèse destiné à être traité dans l'unité de purification (4 ; 104),
- on utilise cette part pour alimenter les
 - et on réduit simultanément le débit du combustible d'appoint brûlé en complément.







RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement national

FA 610469 FR 0115117

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

1	NDUSTRIELLE	mencement de la recherchi	<u> </u>
DOCL	IMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTI	NENTS Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
tégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
	FR 2 788 051 A (AIR LIQUIDE) 7 juillet 2000 (2000-07-07) * page 2, ligne 36 - page 3, ligne figure 4 *	1,5 ne 5;	C01B3/50 C01B3/34 B01D53/02
	EP 1 097 902 A (PRAXAIR TECHNOLOG 9 mai 2001 (2001-05-09) * page 3, alinéa 17; figure 1 *	GY INC) 1	
	US 4 553 981 A (FUDERER ANDRIJA) 19 novembre 1985 (1985-11-19) * colonne 4, ligne 59-65; figure * colonne 5, ligne 39-42 *	s *	
ı	EP 0 266 051 A (TEIJIN LTD) 4 mai 1988 (1988-05-04) * colonne 10, ligne 5-11; figure	1 4A *	
	US 5 980 857 A (DAVIES SIMON PAU 9 novembre 1999 (1999-11-09) * le document en entier * 	L ET AL) 1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) B01D C01B
		ent de la recherche	Examinateur
	1 oct		apeyrere, J
Y : F	CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS particulièrement pertinent à lui seul particulièrement pertinent en combinaison avec un tutre document de la même catégorie arrière-plan technologique divulgation non-écrite document intercalaire	T: théorie ou principe à la base d E: document de brevet bénéficiar à la date de dépôt et qui n'a ét de dépôt ou qu'à une date pos D: cité dans la demande L: cité pour d'autres raisons &: membre de la même famille, c	nt d'une date artierleure é publié qu'à cette date térieure.

BNSDOCID: <FR_____2832398A1_I_>

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0115117 FA 610469

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus. Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date 01-10-2002 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet of au rapport de reche	cité rche	Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2788051	A	07-07-2000	FR EP US	2788051 A1 1018488 A1 6322611 B1	07-07-2000 12-07-2000 27-11-2001
EP 1097902	A	09-05-2001	US BR CN EP JP	2002014153 A1 0005217 A 1299701 A 1097902 A1 2001187309 A	07-02-2002 19-06-2001 20-06-2001 09-05-2001 10-07-2001
US 4553981	Α	19-11-1985	WO CN EP JP	8702347 A1 85109166 A 0243350 A1 63501791 T	23-04-1987 29-04-1987 04-11-1987 21-07-1988
EP 0266051	A	04-05-1988	JP JP JP JP JP CA DE EP US	1823762 C 5031482 B 63079709 A 63079710 A 63162031 A 63162032 A 1297298 A1 3782395 D1 3782395 T2 0266051 A1 4822384 A	10-02-1994 12-05-1993 09-04-1988 09-04-1988 05-07-1988 05-07-1988 17-03-1992 03-12-1992 27-05-1993 04-05-1988
US 5980857	A	09-11-1999	GB	2337212 A	17-11-199

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

EPO FORM P0465

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)